Aus dem landwirtschaftl.-technologischen Institut der Universität Breslau.

Über einige Nebenprodukte bei der Anilinfabrikation.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

am Freitag, den 29. Mai 1903, Vormittag 10½ Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Waldemar Blümel.

Opponenten:

Herr Cand. phil. **R. Neumann,**

Herr Cand. iur. **R. Grundmann.**

ACAD. LANDBAU BRESL.

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1903.

Meinem verstorbenen Vater

in dankbarer Erinnerung.

Der experimentelle Teil vorliegender Arbeit wurde von Ostern 1901 bis zum Ende des Wintersemesters 1903 im landwirtschaftlich-technologischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor

Dr. Felix B. Ahrens

für das mir stets bewiesene Wohlwollen und für die vielseitige Unterstützung bei der Ausführung folgender Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Der Steinkohlenteer, welcher früher nur geringen Wert hatte und höchstens zu konservierenden Anstrichen Verwendung fand, hat seit der im Jahre 1856 erfolgten Entdeckung der Anilinfarbstoffe eine grosse industrielle Bedeutung erlangt. Er wird als Nebenprodukt bei der Leuchtgasbereitung und in den Kokereien gewonnen und in besonderen Fabriken, den Teerdestillationen, in seine Bestandteile zerlegt. Der Teer wird hier gewöhnlich aus schmiedeeisernen Blasen destilliert und das Destillat durch Kühlröhren von Eisen oder Blei geleitet, welche anfangs bei den niedrigen Fraktionen von kaltem, später von warmem Wasser umspült werden, damit die höher siedenden Fraktionen in den Röhren nicht erstarren und sie verschliessen, wodurch ein Sprengen der Blasen eintreten würde. Die entstehenden Produkte werden dann gesondert in verschiedenen Fraktionen aufgefangen, von denen die ersten, der Vorlauf und das Leichtöl, zunächst nochmals destilliert, dann mit konz. Schwefelsäure, Wasser

und verdünnter Natronlauge nach einander gereinigt und gewaschen und schliesslich durch fraktionierte Destillation weiter zerlegt werden, wobei als Hauptprodukt das Rohbenzol, Siedep. 70—140°, entsteht. Aus diesem Rohbenzol wird dann durch komplizierte Rektifikationsapparate reines Benzol, das Benzol-Konstant, gewonnen. Dies geschieht in den mit Dephlegmation arbeitenden Kolonnenapparaten, ähnlich denen, welche bei der Reinigung des Alkohols Anwendung finden. Das Rohbenzol wird in einer schmiedeeisernen Blase durch Dampfschlangen zum Sieden erhitzt, die Dämpfe steigen in eine Kolonne mit einer grossen Anzahl von Böden, von hier in den Kondensator und schliesslich in einen Röhrenkühler, in dem sie sich verdichten und abfliessen. Das Benzol-Konstant bildet das Hauptausgangsmaterial für die ausserordentlich wichtigen Teerfarbstoffe. Ein grosser Teil des überhaupt gewonnenen Benzols wird zu diesem Zweck in den Anilinfabriken erst in Nitrobenzol und dieses in Anilin umgewandelt.

Das Benzol, welches in einem hohen und weiten Gebäude, das nur von oben Licht erhält, in geschlossenen eisernen Lagergefässen aufbewahrt wird, muss, falls es kein Benzol-Konstant ist, in den erwähnten Fabriken nochmals unter Anwendung der oben beschriebenen Rektifikationsapparate destilliert werden.

Die zur Nitrierung notwendige Salpetersäure wird gleichfalls in den Anilinfabriken aus Chilisalpeter und

etwa 60grädiger Schwefelsäure selbst hergestellt. Die Destillation geschieht in den meisten Fabriken aus zwei neben einander liegenden, eingemauerten gusseisernen Cylindern, welche mit Sandsteindeckeln verschlossen sind, bei mässigem Feuer. Die aus einer starken Glasröhre entweichenden Säuredämpfe werden in Kondensationstöpfen von Steinzeug verdichtet, wobei rote Dämpfe von salpetriger Säure und Untersalpetersäure hindurchgehen und erst in einem Rieselturm vollständig zurückgehalten werden. Es wird so gearbeitet, dass der Rückstand in den Cylindern noch etwa 20% freie Schwefelsäure enthält, wobei das gebildete Natriumbisulfat flüssig bleibt und leicht abgelassen werden kann. Die gewöhnlich durch salpetrige Säure gefärbte 43 grädige Salpetersäure wird dann eventuell noch durch einen Luftstrom in der Wärme gereinigt.

Die Fabrikation von Nitrobenzol geht nun folgendermassen vor sich: In das Nitriergefäss, einen gusseisernen Cylinder von 200—400l. Inhalt, füllt man das zu nitrierende Benzol, c. 80—100 kg, lässt in den umgebenden Kühlmantel kaltes Wasser treten, setzt das Rührwerk in Bewegung und lässt aus einem höher liegenden Gefäss die Nitriersäure, die aus 66 grädiger konz. Schwefelsäure und 43 grädiger konz. Salpetersäure besteht, langsam zufliessen, und zwar verwendet man auf 100 Teile Benzol ein Gemisch von 115 Teilen Salpetersäure und 160 Teilen Schwefelsäure. Gegen Ende der Operation, nach 8—10

Stunden, hört man mit dem Kühlen auf und lässt die Temperatur bis auf 80—90° steigen. Ist die Reaktion beendet, so lässt man die beiden Flüssigkeitsschichten sich absitzen, trennt das leichtere Nitrobenzol von der Säure, reinigt es mit Wasser und eventuell zur Entfernung von Schwefelsäure mit Soda und destilliert es im Dampfstrom. Nach dem Abtreiben des sogen. Leichtöls, das aus Benzol, welches der Nitrierung entgangen ist und aus Petroleumkohlenwasserstoffen besteht, wird das Nitrobenzol nochmals durch Destillation in eisernen Retorten gereinigt und bildet so das Ausgangsmaterial für die Anilinfabrikation.

Das Anilin entsteht durch Reduktion des Nitrobenzols mit nascierendem Wasserstoff, wobei als Zwischenprodukte Azoxybenzol, Azobenzol und Hydrazobenzol auftreten; als Reduktionsmittel kann man Eisen oder Zink und Salzsäure oder Schwefelsäure verwenden, jedoch hat sich im Grossen die Anwendung von Eisen und Salzsäure am besten bewährt.

Man hat nun die Erfahrung gemacht, dass man hierbei viel weniger Säure, etwa $^1/_{40}$, als der Gleichung:

$$C_6H_5NO_2 + 3Fe + 6HCl = 2H_2O + 3FeCl_2 + C_6H_5NH_2$$

entspricht, verbraucht und trotzdem eine gute Ausbeute an Anilin erhält. Nach den Versuchen von A. Wohl, Ber. 27, 1437, ist die einfache Erklärung des Reaktionsverlaufes folgende:

Zunächst bildet sich aus Eisen und Salzsäure Eisenchlorür, wobei der nascierende Wasserstoff die entsprechende Menge Nitrobenzol zu Anilin reduziert.

Dann aber wirken bei Gegenwart des so gebildeten Eisenchlorürs Eisen, Wasser und Nitrobenzol leicht und glatt direkt aufeinander ein, entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_5NO_2 + 2Fe + 4H_2O = C_6H_5NH_2 + 2Fe(OH)_3.$$

Diese Reaktion, die an sich nur bei andauernder Wärmezuführung und auch dann sehr träge verläuft, wird beschleunigt und erleichtert, indem das Eisenchlorür sich mit dem gebildeten Eisenhydroxyd zu basischem Salz verbindet und so, analog einer Säure wirkend, die Reaktionsenergie vermehrt.

Der Reduktionsprozess findet im Grossbetriebe in gusseisernen mit Rührapparaten versehenen Cylindern statt, wobei die Verhältnisse, in denen die einzelnen Bestandteile angewendet werden und die weitere Verarbeitung des Reduktionsproduktes in den verschiedenen Fabriken nicht gleich sind.

In den meisten Fällen wird die Reduktion und Destillation des Anilins in ein und demselben Apparat vorgenommen, zu welchem Zweck die Welle des Rührwerkes hohl ist, um nach Beendigung der Reaktion durch dieselbe Wasserdampf zum Übertreiben des Anilins einleiten zu können. Durch eine mit Holzstopfen verschliessbare Öffnung im Deckel des Cylinders bringt man

zunächst Wasser, fein gemahlene Eisenspäne und Salzsäure in bestimmten Mengen in den Apparat und lässt unter Umrühren Nitrobenzol zufliessen. Ist der Dampf angestellt, so trägt man nach und nach durch einen Trichter weitere Mengen Eisenspäne ein und unterhält die Reaktion, bis das gesamte Nitrobenzol in Anilin übergeführt ist.

Letzteres wird dann nach Zusatz von gelöschtem Kalk mit Wasserdampf übergetrieben und durch Kühlschlangen geleitet, worauf es sich in den Vorlagen zu Boden setzt und von dem darüber stehenden Anilinwasser leicht getrennt werden kann. Es wird dann nochmals durch Destillation in schmiedeeisernen Kesseln gereinigt und in eiserne Fässer gefüllt, in denen es zur Versendung gelangt. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Die Eisenrückstände, die durch eine Öffnung am Boden aus dem Cylinder entfernt werden, bestehen aus metallischem Eisen und aus Oxyden und Chloriden des Eisens und können verhüttet werden.

In neuester Zeit ist auch die Elektrolyse in Wettbewerb mit dem oben geschilderten Verfahren der Anilinfabrikation getreten. Lange wollte die glatte Überführung des Nitrobenzols in saurer Lösung zu Anilin in befriedigender Weise nicht gelingen, doch ist durch ein deutsches Reichspatent der Firma Boehringer in Waldhof bei Mannheim ein Verfahren bekannt geworden, welches in technisch brauchbarer Weise das Problem löst. Das

Verfahren beruht darauf, dass zu dem Elektrolyten eine geringe Menge eines Salzes des Kathodenmetalls gesetzt wird. Bei der elektrolytischen Reduktion überzieht sich die Kathode alsdann mit einer Metallschwammschicht, welche zum Auftreten einer Überspannung an der Kathode Veranlassung gibt, unter deren Einfluss die Anilinbildung glatt vor sich geht. Kupfer und Zinn als Kathodenmetalle und ihre Salze als Zusatz zum Elektrolyten haben sich am besten bewährt.

Es ist schwierig, sich ein Bild davon zu machen, ob die neue Methode in Zukunft das alte chemische Reduktionsverfahren zu verdrängen imstande sein wird, denn trotz mancher Vorzüge, die sich aufdrängen, gibts noch viele Gründe, welche die praktische Überlegenheit des alten Prozesses dartun. Derselbe ist einfach, fast quantitativ, verbraucht wenig Säure und liefert das Reduktionseisen in verwendbarer Form zurück, und dazu kommt noch, dass die alten Anilinfabriken längst amortisiert sind, während neue elektrolytische erst mit bedeutenden Kosten angelegt werden müssten.

Das Material für diese Arbeit wurde in liebenswürdiger Weise von der „Silesia“, Verein chemischer Fabriken in Saarau, dem Direktor des landwirtschaftlich-technologischen Instituts hiesiger Universität, Herrn Professor Dr. Ahrens, zur Verfügung gestellt, welcher es mir zur Bearbeitung überwies.

Es stammte aus dem bei der sogen. Trockendestillation des Anilins, welche zur Befreiung von Wasser und Verunreinigungen vorgenommen wird, zuerst übergehenden Vorlauf, der geringe Mengen nicht basischer, sogen. neutraler Öle enthielt, die durch Neutralisieren mit Salzsäure und darauf folgendes Behandeln mit Dampf gewonnen werden konnten, wobei noch bemerkt werden mag, dass dieser Vorlauf sich durch Destillation von mindestens 50000 kg. Anilin allmählich angesammelt hatte.

Experimenteller Teil.

Das zur Untersuchung bestimmte Rohprodukt stellte ein gelbliches Öl dar; dasselbe zeigte, zumal wenn man den Stopfen der Flasche nach einigem Stehen öffnete, einen eigenartigen Blumenduft, der teils an Pfeffermünz-, teils auch an Rosenöl erinnerte. Liess man das Öl in offener Schale an der Luft stehen, so nahm das Volumen desselben sichtbar ab und der Blumenduft verschwand mehr und mehr. Es war offenbar eine leicht flüchtige Verbindung in dem Öl enthalten, die zu besonderer Vorsicht bei der weiteren Verarbeitung mahnte. Da ein Vorversuch ergeben hatte, dass das Öl in weiten Grenzen destillierte, so wurde dasselbe, um nach Möglichkeit einheitliche Fraktionen zu erhalten, unter Verwendung eines vierzehnkugeligen Le Bel-Aufsatzes langsam fraktioniert und die Fraktionen von fünf zu fünf Grad aufgefangen.

Die Vorprüfung der einzelnen Fraktionen ergab, dass ein Gemisch von aromatischen und von Fettkörpern vorlag, da Nitrierungsversuche in den meisten Fällen mehr

oder weniger beträchtliche nicht nitrierbare Reste übrig liessen. Nur die höchsten Fraktionen (etwa über 170°) gingen fast vollständig in Nitroprodukte über und waren demnach fast rein aromatischer Natur. Die Trennung der aromatischen von den Fettverbindungen machte zunächst ausserordentliche Schwierigkeiten, die nicht zum geringsten Teil in der grossen Flüchtigkeit der vorher erwähnten Bestandteile lagen, gegen welche sich auch die längsten Kühlerkombinationen nur sehr schlecht wirkend zeigten. Es wurde schliesslich folgender Weg beschritten:

Mischte man die Ölfraktionen unter Kühlung mit konz. Schwefelsäure in einem graduierten Cylinder, so trat stets eine dunkle Färbung auf und es erfolgte anfänglich völlige Mischung. Fuhr man dann aber mit allmählicher Zugabe von Schwefelsäure fort, unter jedesmaligem Kühlen und Durchschütteln, so schied sich bei einer bestimmten Säuremenge ein Teil des Öles wieder aus; dieser letztere liess sich abheben und enthielt, wie sich später herausstellte, nur aromatische Bestandteile. Goss man dann die Schwefelsäurelösung in viel Wasser, so schied sich der andere Teil des Öles wieder aus und konnte mit Wasserdampf leicht abgetrieben werden. Diese Anteile enthielten die Fettkörper neben aromatischen Substanzen. Nicht flüchtig mit Wasserdampf blieben, auf der Schwefelsäure schwimmend, braune Oeltropfen, die sich mit Aether ausschütteln liessen und offenbar Polymeri-

sationsprodukte darstellten. Ihre Menge war in allen Fällen sehr klein.

I. Untersuchung der in Schwefelsäure nicht gelöst bleibenden Anteile.

A. Fraktion 130—135.

320 ccm. zwischen 130—135° siedenden Rohöls wurden allmählich mit 72 ccm. konz. Schwefelsäure in oben angegebener Weise versetzt. Die Säure behielt gelöst 115 ccm., von denen durch Abtreiben mit Wasserdampf 108 ccm. zurückgewonnen wurden; nicht gelöst in der Säure waren 205 ccm. aromatische Substanzen. Diese letzteren wurden fraktioniert, nachdem sie entsäuert und getrocknet waren; es destillierte ein kleiner Vorlauf bis 100° und von 100° bis 130,5°, worauf 174 g. zwischen 130,5 und 131,8° überdestillierten. Darauf gingen noch etwa 10 g. bis 135° über, wonach ein kleiner brauner Rückstand im Destillationskolben blieb.

Der unter 100° siedende Vorlauf wurde sorgfältig von den letzten Spuren des Wassers befreit und dann zweimal über blankem Natrium destilliert. Der Siedepunkt der wasserhellen und benzolartig riechenden Flüssigkeit war alsdann 80/81°, und sie erwies sich nach beistehender Analyse als

Benzol.

Es ergaben:

0,1036 g. Substanz = 0,3515 g. CO_2 und 0,0770 g. H_2O
= 92,43% C und 8,20% H.

Berechnet für C_6H_6 = 92,30% C und 7,70% H.

Der über 100° siedende Vorlauf stellte sich als ein Gemisch von Benzol und der höheren Fraktion dar.

Über die Natur der Hauptfraktion fehlten zunächst alle Anhaltspunkte. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,2060 g. Substanz = 0,48135 g. CO_2 und 0,08705 g. H_2O
= 63,73% C und 4,69% H.

Bei einer Probedestillation über Natrium trat beim Anwärmen bereits energische Reaktion unter Abscheidung eines Salzes ein, während das in die Retorte gesenkte Thermometer schnell bis gegen 300° stieg. Das rückständige Salz erwies sich als Chlornatrium, das hochsiedende Destillat erstarrte krystallinisch und zeigte nach dem Umkrystallisieren einen Schmp. von 69—71° und bei der Analyse die Zusammensetzung von

Diphenyl.

Es ergaben:

0,1052 g. Substanz = 0,3622 g. CO_2 und 0,0660 g. H_2O
= 93,89% C und 6,97% H.

Berechnet für $C_6H_5 \cdot C_6H_5$ (Schmp. 70,5°)
= 93,50% C und 6,49% H.

Diese Reaktion liess vermuten, dass die in Untersuchung stehende Substanz

Chlorbenzol

war.

Eine Chlorbestimmung von dieser Fraktion, welche durch Glühen mit Marmorkalk im einerseits offenen Rohre ausgeführt wurde, bestätigte die Annahme, denn es wurden aus:

0,11885 g. Substanz = 0,15082 g. AgCl = 31,38% Cl

gefunden.

Berechnet für C_6H_5Cl = 64,00% C
4,44% H
31,55% Cl.

Um nun das Chlorbenzol noch weiter zu identifizieren, wurde zuerst eine Sulfurierung vorgenommen und zwar so, dass das Chlorbenzol allmählich unter Kühlung zu rauchender Schwefelsäure zugesetzt und jedesmal gewartet wurde, bis der letzte Rest von der Säure aufgenommen war. Da die Sulfosäuren die Eigenschaft haben, wasserlösliche Bariumsalze zu bilden, so neutralisierte ich zur Ausfällung der überschüssigen Schwefelsäure mit Bariumkarbonat und trennte das Produkt durch Absaugen an der Saugpumpe vom unlöslichen Bariumsulfat. Das im Filtrat erhaltene lösliche Bariumsalz wurde eingedampft und dann mit heissem Wasser aufgenommen und filtriert. Bei nochmaligem Eindampfen schied sich das p-chlor-

benzolsulfosaure Barium in weissen rhombischen Täfelchen ab. Glühen im Platintiegel und Wägen des gebildeten Bariumsulfats ergab:

0,2548 g. Substanz = 0,1110 g, $BaSO_4$ = 25,64% Ba.

Berechnet für

$$\left(C_6H_4\begin{matrix}Cl\\SO_2\cdot O\end{matrix}\right)_2 Ba + H_2O : 25{,}52\%\,Ba.$$

Zur Nitrierung von Chlorbenzol wurde eine Mischung von $^2/_3$ konzentrierter Schwefelsäure und $^1/_3$ konzentrierter Salpetersäure hergestellt, auf Zimmertemperatur abgekühlt und hierzu allmählich, schliesslich unter Abkühlen, Chlorbenzol zugegossen und das Reaktionsgemisch dann noch bei c. 60° etwa eine Stunde lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Produkt zur Abscheidung des Nitrochlorbenzols mit Wasser versetzt, wobei es in Krystallen ausfiel. Aus heissem Alkohol umkrystallisiert, zeigten die gelblichweissen Krystalle den Schmp. von 49/50°, waren also nicht Mono-, sondern Dinitrochlorbenzol.

Wurde dagegen der Nitrierungsversuch unter Wegfall der Schwefelsäure nur mit Salpetersäure und unter Kühlung ausgeführt und das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, so entstanden sowohl feste als auch flüssige Nitroprodukte. Die durch Auspressen der ersteren zwischen

Fliesspapier und Umkrystallisieren aus heissem Alkohol gewonnenen gelblichweissen Blätter zeigten den Schmp. von 82/83° und waren daher p-Chlornitrobenzol.

Zur Gewinnung des bei Zimmertemperatur flüssigen Produktes extrahierte ich das zum Auspressen benutzte Fliesspapier mit Alkohol und konzentrierte diese Lösung mit den sonst noch von der Darstellung des p-Chlornitrobenzols herrührenden alkoholischen Mutterlaugen. Dies so gewonnene gelbe Öl konnte im Kältegemisch leicht zur Erstarrung gebracht werden und schmolz wieder bei 15°, war also o-Chlornitrobenzol.

B. Fraktion 135/40.

100 ccm. Rohöl wurden mit 50 ccm. konzentrierter Schwefelsäure vermischt. Davon wurden die nicht aufgenommenen 72 ccm. Öl von der Säure abgehoben und die Fettverbindungen aus der Schwefelsäure durch Wasserdampf übergetrieben. Von ersteren destillierte der grösste Teil bei 131/33, worauf ein weiter erheblicher Anteil bis 135° und ein kleiner Rückstand, c. 5 ccm., bis 145° überging. Hiervon erwies sich der erste als reines, der zweite als fast reines Chlorbenzol.

C. Fraktion 140/45.

Von den mit 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzten 210 ccm. Öl blieben 70 ccm. ungelöst, während

aus der Säure 135 ccm. abgetrieben werden konnten. Der aromatische Anteil wurde nach dem Entsäuern wieder destilliert und ging die Hauptmenge bei 136—140° über. Die Analyse ergab:

0,1282 g. Substanz = 0,2950 g. CO_2 und 0,0635 g. H_2O
= 62,75 % C und 5,66 % H und
0,1244 g. Substanz = 0,16022 g. AgCl = 31,84 % Cl.

D. Fraktion 145/50°.

160 ccm. Rohöl mit 60 ccm. konzentrierter Schwefelsäure versetzt lieferten 35 ccm. nicht gelöste und 120 ccm. von der Schwefelsäure aufgenommene Substanz; während die letztere mit Wasserdampf abgetrieben wurde, ergab die erstere bei der Destillation als Hauptprodukt ein Destillat von 140/145° und die Analyse folgendes:

0,1123 g. Substanz = 0,2513 g. CO_2 und 0,0627 g. H_2O
= 61,03 % C und 6,20 % H und
0,1032 g. Substanz = 0,13512 g. AgCl = 32,37 % Cl.

E. Fraktion 150—170.

Der Rest von mit 20 ccm. konzentrierter Schwefelsäure behandelten 85 ccm. Öl erbrachte nur noch 44 ccm. nicht und 42 ccm. gelöste Substanz. Der aromatische Anteil, nochmals destilliert, lieferte vier weitere Fraktionen von 145—175° und die Analyse folgende Resultate:

Fraktion 145/52:

0,0979 g. Substanz = 0,2184 g. CO_2 und 0,0570 g. H_2O
= 60,84 % C und 6,47 % H und
0,0957 g. Substanz = 0,12682 g. AgCl = 32,77 % Cl,

Fraktion 152/58:

0,1163 g. Substanz = 0,2510 g. CO_2 und 0,0823 g. H_2O
= 58,86 % C und 7,86 % H und
0,1312 g. Substanz = 0,17532 g. AgCl = 33,04 % Cl,

Fraktion 158/65:

0,1002 g. Substanz = 0,2156 g. CO_2 und 0,0717 g. H_2O
= 58,68 % C und 7,95 % H und
0,1089 g. Substanz = 0,14912 g. AgCl = 33,86 % Cl,

Fraktion 165/75:

0,0965 g. Substanz = 0,2030 g. CO_2 und 0,0735 g. H_2O
= 57,37 % C und 8,46 % H und
0,1222 g. Substanz = 0,16752 g. AgCl = 33,90 % Cl.

Stellt man diese Resultate zu einer Tabelle zusammen, so erhält man folgendes Bild:

Fraktion	C	H	Cl	Summa
136/40	62,75	5,66	31,84	100,25
140/45	61,03	6,20	32,37	99,60
145/52	60,84	6,47	32,77	100,08
152/58	58,86	7,86	33,04	99,76
158/65	58,68	7,95	33,86	100,49
165/75	57,37	8,46	33,90	99,73

Da der Kohlenstoffgehalt abnimmt und der Wasserstoff- und Chlorgehalt zunehmen, handelt es sich hier um Gemische verschieden weit chlorierter Benzole, deren weitere Trennung kein grosses Interesse hatte und demgemäss unterblieb.

Die höheren Fraktionen wurden der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure nicht mehr unterworfen, da sie Fettsubstanzen in nennenswerter Menge nicht enthielten.

II. Die Untersuchung der in konzentrierter Schwefelsäure löslichen Bestandteile.

Die übrigen, in konzentrierter Schwefelsäure löslichen Fraktionen, welche die Fettkörper enthielten, waren wasserhelle Flüssigkeiten von fruchtätherartigem Geruch und verdunsteten beim Stehen an der Luft trotz ihres verhältnismässig hohen Siedepunktes fast eben so rasch wie Äther. Die wegen dieses Verhaltens nur mit äusserster Vorsicht auszuführenden Analysen ergaben neben Kohlenstoff und Wasserstoff auch wenige Prozente Chlor. Die Behandlung mit Natrium, mit alkoholischer Kalilauge und dann wieder mit Natrium führte zu keinem Resultat, mi ersterem schied sich etwas Chlorkalium aus, und durch die Einwirkung von Natrium bildete sich ein hoch siedendes Produkt, das offenbar aus Diphenyl bestand. Dies Verhalten wies auf einen Gehalt an Chlorbenzol hin, und diese Annahme wurde bestätigt, als ich eine Probe des Öls so lange mit Kaliumpermanganat behandelte, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Es zeigte sich, dass ein Teil des Öls der Oxydation widerstanden hatte, und dieser erwies sich als Chlorbenzol. Um nun dasselbe fortzuschaffen, wurden eine Reihe von Versuchen ausgeführt, deren meiste aber trotz aller Vorsicht zu übergrossen Verlusten an den flüchtigen Substanzen führten. Am geeignetsten erwies sich noch die Sulfurierung der aromatischen Bestandteile.

Zur Ausführung derselben wurden der Reihe nach sämtliche Fraktionen zu einem Gemisch von gleichen Raumteilen gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure, welches sich in einem geräumigen mit langem Rückflusskühler versehenen Kolben befand, nach und nach unter häufigem Umschütteln zugesetzt und zum Schluss noch auf dem Wasserbade 1—2 Stunden erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde dann allmählig unter guter Kühlung in Wasser gegossen, daraus das unangegriffene Öl mit Wasserdampf abgetrieben, mit Äther aufgenommen und mit geschmolzenem Kaliumkarbonat getrocknet. Nach Abdunstung des Äthers zeigten sich die Öle frei von Chlorbenzol und destillierten alle zwischen 140 und 150° als wasserhelle Flüssigkeiten, die den fruchtätherartigen Geruch in noch stärkerem Masse als die ursprünglichen Fraktionen zeigten; sie konnten wegen des ungefähr gleichen Siedepunktes sämtlich vereinigt werden.

Da nach den ersten Versuchen mit Natrium und alkoholischer Kalilauge weder Alkohole noch Ester in diesen Fettsubstanzen enthalten waren, wurde eine Probe mit konzentrierter Natriumbisulfitlösung geschüttelt, worauf durch die eintretende Reaktion der Beweis für die Gegenwart von Aldehyden oder Ketonen erbracht war.

Keton $C_7H_{14}O$.

Das gesamte Material wurde nun in verschlossener Flasche einige Stunden lang mit konzentrierter Natrium-

bisulfitlösung geschüttelt nnd dann ca. 24 Stunden stehen gelassen, wobei sich eine weisse, krystallinische Masse ausschied, die das ganze Gefäss erfüllte. Dieselbe wurde abgesaugt, mit Äther gut ausgewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und zur Entfernung noch anhaftender Flüssigkeit auf ca. 50° erwärmt. Durch Lösung des gewonnenen Additionsproduktes in Wasser und Zersetzen mit Salzsäure schied sich bei schwachem Erwärmen am langen Rückflusskühler der Aldehyd bezw. das Keton wieder ab. Dieses wurde im Scheidetrichter mit Äther aufgenommen, mit geschmolzenem Kaliumkarbonat getrocknet und nach Abdestillation des Äthers im Siedekolben destilliert. Das so erhaltene Produkt war eine wasserhelle Flüssigkeit von stark pfefferminzartigem Geruch und zeigte den Siedep. 146/47°. Die Analyse ergab die Zusammensetzung

$C_7H_{14}O$:

0,0987 g. Substanz = 0,2665 g. CO_2 und 0,1116 g. H_2O
= 73,63 % C und 12,56 % H.

Berechnet für

$C_7H_{14}O$: 73,68 % C und 12,28 % H.

Da die Substanz mit Natriumbisulfit ein Additionsprodukt lieferte, war sie ein Keton, welches eine Methylgruppe enthalten musste. Damit ergab sich zunächst die aufgelöste Formel:

$CH_3 \cdot CO \cdot C_5H_{11}$.

Nun gibt es von den möglichen Isomeren nur eins, das Methyl - α - Methylbutylketon $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3)C_3H_7$, dessen bekannte Eigenschaften sich mit denen des oben beschriebenen Ketons völlig decken und das namentlich auch den charakteristischen Geruch aufweist, so dass die Identität beider Ketone nicht zu bezweifeln ist.

Keton $C_6H_{12}O$.

Die von der Natriumbisulfitverbindung abgesaugte ätherische Lösung wurde im Scheidetrichter vom Wasser getrennt, mit geschmolzenem Kaliumkarbonat getrocknet und nach Abdestillation des Äthers der Rückstand destilliert, wobei er zwischen 145 und 147° überging. Auch dieses Öl, auf das Natriumbisulfit nicht mehr einwirkte, erwies sich als Keton von dem ersten zwar ähnlichem, aber doch weniger scharf ausgeprägtem pfefferminzartigem Geruch. Die Elementaranalyse führte zur Formel $C_6H_{12}O$.

Es ergaben:

0,1240 g. Substanz = 0,3276 g. CO_2 und 0,1346 g. H_2O
= 72,02 % C und 12,06 % H.

Berechnet für

$C_6H_{12}O$ = 72,00 % C. und 12,00 % H.

Da dieses Keton mit Natriumbisulfit keine Additionsverbindung gab, war die Anwesenheit einer Methylgruppe unwahrscheinlich.

Zur Feststellung der Konstitution

wurde zunächst das Verhalten gegen Isoamylnitrit studiert, und zwar nach Claisen und Manasse, Ber. 22,526, folgendermassen verfahren:

Zu 10 g. Keton wurde erst etwas Isoamylnitrit, dann ein wenig Salzsäure zugefügt und gewartet, bis die Reaktion eingetreten und die gelbe Färbung verschwunden war. Alsdann wurde unter Abkühlung die berechnete Menge Isoamylnitrit langsam und allmählich zugegeben und bis zum neuen Zusatz das Wiederverschwinden der gelben Färbung abgewartet. Nach einigem Stehen wurde das gebildete Nitrosoketon mit verdünnter Natronlauge extrahiert und die gelbe alkalische Lösung zur völligen Entfernung des Amylalkohols mit Äther ausgeschüttelt, das Nitrosoketon mit Essigsäure in Freiheit gesetzt, mit Äther aufgenommen und derselbe dann verdunstet. Das entstandene Produkt lieferte einen geringen Vorlauf und destillierte dann im Vakuum bei 60 mm. Druck zwischen 120 und 125° als dunkelgelbe Flüssigkeit über. Bei der Stickstoffbestimmung ergaben:

0,0987 g. Substanz = 8,8 ccm. N bei 19,5° und 783,5 mm. Druck

= 0,010452 g. N = 10,59 % N.

Berechnet für:

$C_6H_{11}NO_2$ = 10,85 % N.

Oxydation des Ketons.

Zur weiteren Aufklärung der Konstitution wurden 10 g. Keton unter allmählichem Zusatz der berechneten Menge Kaliumpermanganat auf dem Wasserbade am langen Rückflusskühler erwärmt, und da die berechnete Menge nicht ausreichte, mit immer neuen Quantitäten bis zur vollständigen Oxydation versetzt. Ich filtrierte dann das gebildete Produkt vom Braunstein ab, wusch mit heissem Wasser gut aus und säuerte das Filtrat mit Schwefelsäure stark an, wobei lebhafte Kohlensäureentwicklung auftrat. Die bei der Oxydation gebildeten flüchtigen Säuren wurden darauf vollständig mit Wasserdampf abgetrieben, wobei zur Verhütung des Überspritzens von Schwefelsäure der Destillationskolben mit einem Raitmayer'schen Aufsatz verbunden wurde. Da bei der Destillation einer wässrigen Lösung von gemischten Fettsäuren diejenigen mit höherem vor denen mit niederem Kohlenstoffgehalt überdestillieren, so wurde das Destillat in vier Anteilen aufgefangen und getrennt verarbeitet. Die vier Destillate wurden dazu mit frisch gefälltem Silberkarbonat gesättigt, filtriert und eingedampft. Der Rückstand wurde aus wenig heissem Wasser umkrystallisiert, worauf beim Erkalten die Silbersalze rein weiss ausfielen. Aus den Mutterlaugen konnten noch weitere Mengen gewonnen werden. Diese Salze wurden getrocknet und analysiert, und die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. Fällung:

0,1186 g. Substanz = 0,08842 g. AgCl = 56,12 % Ag;

Das Mutterlaugensalz von Fällung I.

0,1188 g. Substanz = 0,09352 g. AgCl = 59,26 % Ag;

II. Fällung:

0,1375 g. Substanz = 0,10862 g. AgCl = 59,46 % Ag;

Das Mutterlaugensalz von Fällung II:

0,1156 g. Substanz = 0,09092 g. AgCl = 60,30 % Ag;

III. Fällung:

0,1043 g. Substanz = 0,08432 g. AgCl = 60,86 % Ag;

IV. Fällung:

0,1315 g. Substanz = 0,10712 g. AgCl = 61,32 % Ag.

Nun berechnen sich für:

C_3H_7COOAg: 55,15 % Ag,
C_2H_5COOAg: 59,44 % Ag und
CH_3COOAg: 64,45 % Ag.

Ein Vergleich mit den gefundenen Zahlen zeigt, dass die allergrösste Menge der bei der Oxydation entstandenen Säuren Propionsäure war. Daneben waren kleine Quantitäten Buttersäure uud Essigsäure gebildet worden. Nach eingehenden Untersuchungen von Hercz über die Oxydation von Ketonen (A. 186, 270) verläuft dieselbe stets

so, dass die CO-Gruppe bei dem kohlenstoffärmeren Reste verbleibt, während das andere Alkyl teils in eine Säure mit gleich viel Kohlenstoffatomen übergeht, teils in solche von niederem Kohlenstoffgehalt gespalten wird Die Bildung von fast nur Propionsäure aus dem obigen Keton musste demgemäss zu der Konstitutionsformel

$$C_2H_5 \cdot CO \cdot C_3H_7$$

führen.

III. Untersuchung der höheren Fraktionen.

Die schon erwähnten hoch siedenden Anteile wurden nochmals destilliert und in vier Fraktionen, welche gelb bis gelbbraun gefärbt waren, von 170—210° aufgefangen. Sie enthielten, ebenso wie die analysierten anderen aromatischen Verbindungen, ausser Kohlenstoff und Wasserstoff noch Chlor. Die Analysen der beiden ersten Fraktionen lieferten folgende Resultate:

Fraktion 170/78:

0,1326 g. Substanz = 0,2922 g. CO_2 und 0,1062 g. H_2O
= 60,10 % C und 8,90 % H und
0,1245 g. Substanz = 0,12962 g. AgCl = 25,74 % Cl,

also insgesamt 94,74 % und

Fraktion 178/88:

0,1531 g. Substanz = 0,3376 g. CO_2 und 0,1052 g. H_2O
= 60,14 % C und 9,81 % H und
0,1314 g. Substanz = 0,13742 g. AgCl = 25,86 % Cl,
also zusammen 95,81 %.

Da bei diesen Bestimmungen einige Prozent zu 100 fehlten und ausserdem der nach der Carius'schen Methode erhaltene Halogensilberniederschlag stets gelblich gefärbt war, so schien die Vermutung gerechtfertigt, dass ausser Chlor noch ein anderes Halogen zugegen sein müsste.

Um Aufschluss über dasselbe zu erhalten, wurden beliebige Mengen des Öls mit konzentrierter Salpetersäure und Silbernitrat in geschlossenen Röhren erwärmt, die vereinigten Halogensilberniederschläge mit Zink reduziert, darauf die Lösung des Halogenzinks durch kohlensaures Natron zersetzt, zur Trockene verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, wobei sich nur wenig Chlornatrium, dagegen alles andere Halogennatrium löst. Nach Abdunstung des Alkohols wurde der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Chlorwasser versetzt, wodurch sich freies Halogen abscheidet, das dann von zugesetztem Chloroform mit violettroter Farbe gelöst wurde. Durch diese Fällung war die Gegenwart von Jod nachgewiesen.

Zur quantitativen Halogenbestimmung wurden die vier vorhandenen Fraktionen nach einander im Bomben-

ofen mit konzentrierter Salpetersäure und Silbernitrat behandelt. Das ausgeschiedene Halogensilber brachte ich im Rose'schen Tiegel zur Wägung, leitete zur Verdrängung des Jods ca. $^1/_2$ Stunde lang einen langsamen Strom trockenen, reinen Chlors ein, wobei der Inhalt des Tiegels zum Schmelzen gebracht wurde und wog nach dem Erkalten. Ergab sich nach nochmaligem Behandeln mit Chlor Gewichtskonstanz, so wurde, um das Gewicht des vorhanden gewesenen Jodsilbers zu ermitteln, die Gewichtsdifferenz zwischen der ersten und letzten Wägung mit 2,569 multipliziert. Durch Subtraktion vom gesamten Halogensilber erhält man dann das Gewicht des Chlorsilbers.

Die Analysen der vier Fraktionen ergaben folgende Resultate:

Fraktion 170/78:

0,1617 g. Substanz = 0,1574 g. AgCl und 0,0121 g. AgJ.
= 24,07 % Cl und 4,04 % J,

Fraktion 178/88:

0,1512 g. Substanz = 0,14469 g. AgCl und 0,01413 g. AgJ
= 23,66 % Cl und 5,05 % J;

Fraktion 188/95:

0,1614 g. Substanz = 0,12186 g. AgCl und 0,01696 g. AgJ
= 18,67 % Cl und 5,68 % J und

Fraktion 195/210:

0,1607 g. Substanz = 0,10063 g. AgCl und 0,01079 g. AgJ
= 15,48 % Cl und 3,63 % J.

Stellt man jetzt wieder in den ersten beiden Fraktionen diese erhaltenen Zahlen mit denen der Elementaranalyse zusammen, so bleibt immer noch ein kleines Minus zu 100:

Fraktion 170/78	Fraktion 178/88:
60,10 % C	60,14 % C
8,90 % H	9,81 % H
24,07 % Cl	23,66 % Cl
4,04 % J	5,05 % J
97,11	98,66

Dies hat jedenfalls seinen Grund in der Anwesenheit kleiner Mengen sauerstoffhaltiger Verunreinigungen. Ein Nitrierungvsersuch mit 10 g. der Fraktion 188/95 ergab tatsächlich die Anwesenheit von allerdings sehr kleinen Mengen nicht nitrierbarer Produkte. Im übrigen bestätigten die erhaltenen Nitroprodukte den früheren Befund. Es wurden nämlich aus den entstandenen Nitroprodukten leicht o- und p-Chlornitrobenzol, sowie (nicht ganz reines) p-Jodnitrobenzol (Schmp. 171,5°, während der Schmelzpunkt meines Präparates bei 165° lag) isoliert.

Die höheren Fraktionen waren also im wesentlichen Gemische von gechlorten Benzolen und Jodbenzol.

IV. Die Entstehung der aufgefundenen Produkte.

Was nun die Entstehung der aufgefundenen Produkte anbetrifft, so ist dieselbe in Bezug auf aromatische Verbindungen verhältnismässig leicht zu erklären. Die Halogene, welche zur Reaktion auf Benzol gekommen sind, entstammen natürlich dem zur Fabrikation der Salpetersäure verwendeten Chilisalpeter, in welchem Chloride, Jodide, Chlorate, Perchlorate, sowie die entsprechenden Jodverbindungen stets vorhanden sind. So war die Salpetersäure halogenhaltig, und beim Nitrierungsprozess wirkte das Chlor bei Gegenwart von Jod substituierend auf Benzol ein und es entstanden die Chlorbenzole neben Jodbenzol.

Was dann die Bildung der Ketone anbelangt, so entsteht die Frage, ob dieselben im Verlaufe der Fabrikation durch Ringsprengungen aus aromatischen Kohlenwasserstoffen entstanden sind, oder ob dieselben aus dem Benzol beigemengten aliphatischen Verbindungen hervorgegangen sein mögen. Das Benzol, welches bei der Fabrikation von Nitrobenzol verwendet wird, hat einen konstanten Siedepunkt und zeigt alle Kriterien der Reinheit, nichts desto weniger muss man, um zu einer ungezwungenen Erklärung für das Auftreten unserer Ketone zu kommen, annehmen, dass das Benzol mit, wenn auch nur geringen Mengen, aliphatischen Produkten verunreinigt war. In dieser Beziehung war uns eine Privatmitteilung von Herrn Russig, des Direktors der Teerdestillation

von Schwientochlowitz in Oberschlesien von grossem Werte, nach welcher derselbe in dem Benzolvorlauf, von welchem 68 % zwischen 70 und 80° überdestillierten, 28 % Fettkohlenwasserstoffe erhielt. Ist nun auch das Benzol-Konstant aufs sorgfältigste fraktioniert, so ist doch nicht darauf zu rechnen, ein absolut reines von Fettverbindungen völlig freies Benzol auf diesem Wege zu gewinnen. Über die Natur dieser das Benzol begleitenden aliphatischen Substanzen ist im allgemeinen nicht viel bekannt, aber es befinden sich sehr reaktionsfähige Verbindungen darunter. So teilt uns Herr Russig mit, dass er aus den oben näher bezeichneten Vorlaufölen durch einfaches Behandeln mit Schwefelsäure und Abtreiben des Produktes mit Wasserdampf einen festen paraffinähnlichen Körper vom Schmp. 116° hatte abscheiden können. Schulze (Br. 1887, S. 411) konnte aus einem solchen mit Schwefelsäure behandelten Benzolvorlauf Aceton und Methyl-Aethylketon isolieren, und er nimmt an, dass diese Ketone durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Methyl- bezw. Aethylacetylen entstanden seien.

So dürfte es sich auch bei den von mir aufgefundenen Ketonen wohl um eine ähnliche Kondensation handeln.

Lebenslauf.

Ich, Waldemar Blümel, evangelischer Konfession, wurde am 8. November 1876 auf Dominium Klein-Wangern, Kreis Wohlau, als Sohn des 1891 verstorbenen Rittergutsbesitzers Robert Blümel geboren. Zuerst besuchte ich die Dorfschule in Gross-Wangern und wurde dann einige Zeit privatim unterrichtet, bis ich 1887 in die Landwirtschaftsschule zu Liegnitz eintrat, die ich Ostern 1892 verliess. Nach vierjährigem Besuch des Realgymnasiums zum heiligen Geist in Breslau, widmete ich mich Ostern 1896 nach bestandenem Abiturientenexamen dem Studium der Chemie an der hiesigen Universität. Am 19. Januar 1901 bestand ich das Verbandsexamen und am 6. Mai 1903 das Examen rigorosum.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herrn Professoren und Dozenten:

F. B. Ahrens, Ebbinghaus, Elster, Hintze, Kükenthal, Ladenburg, O. E. Meyer.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

Thesen.

1. Das Benzol-Konstant ist noch durch Fettkörper verunreinigt.
2. Die Existenz eines Metalls-Ammonium ist nicht als erwiesen anzunehmen.
3. Die Ketonformel des Natriumacetessigesters entspricht am besten den bekannten Tatsachen.